

アルコール発酵廃液の特性について

渡部翔之、上原真希子、豊川哲也

糖蜜を原料としアルコールを製造した後、アルコール発酵廃液が発生する。廃棄物の有効利用には化学的特性を明らかにする必要がある。本研究ではアルコール発酵廃液中のミネラルの含量およびその化学形態について分析をおこなった。その結果、発酵廃液に含まれる主要ミネラルは、そのほとんどが遊離状態で存在し、また鉄および亜鉛がそれぞれ異なる有機分子と結合している可能性が示唆された。

1 はじめに

アルコール発酵廃液とは糖蜜を原料としアルコール発酵させた時に発生する副産物である。近年、全国各地でバイオエタノールの実用化に向けたプロジェクトが取り組まれており、沖縄県では宮古島および伊江島で糖蜜を原料としてアルコールの製造をおこなっている¹⁾。また県内のいくつかの酒造所では糖蜜を原料としたラム酒が製造されている。穀物を原料とする発酵廃液は世界的にもかなりの量が発生しており、そのほとんどは飼料として利用されている²⁾。一方、糖蜜を原料とした発酵廃液は処理のために研究もおこなわれてきたが³⁾⁴⁾、実用化には至っていない。

廃棄物を有効利用するためには化学的特性を明らかにし、その諸特性を把握する必要がある。その特性把握も単に組成だけでなく、その存在形態を解明することで生物利用や食品利用など新たな道が広がると考える。現在、廃液中のミネラルについて明らかにされているが⁴⁾、その形態について報告はない。本研究では、アルコール発酵廃液中のミネラルの含量および形態について分析をおこない、いくつかの知見を得たのでそれを報告する。

2 実験方法

2-1. アルコール発酵廃液

今回試験に用いたアルコール発酵廃液（以下発酵廃液）は、一昨年県内のアルコール蒸留設備より排出・採取され、冷蔵保存していたものを用いた。

2-2. 限外ろ過および脱塩操作

発酵廃液をろ紙（ADVANTEC 5C）を用いてろ過を行った。また、ろ過助剤として珪藻土を使用した。次に、ミネラルの形態を明らかにするため分子分画量 10kDa（ミリポア製 UF Discs PLGC Ultracel RC）の膜でミリポア製 amicon 8200 ユニットを用いて限外ろ過をおこなった。また限外ろ過した膜透過液画分の一部をロータリーエバポレーター（柴田科学 R-205 及び RE120）を用いて減圧濃縮した。

限外ろ過後の膜透過画分の残りを電気透析装置（旭化成工業、G3）にかけ、陽イオン交換膜 AC-220-400 を用いて電気透析をおこなった。

得られた塩抽出液を、膜透過液と同様にロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。以下にそのフローチャートを示す。

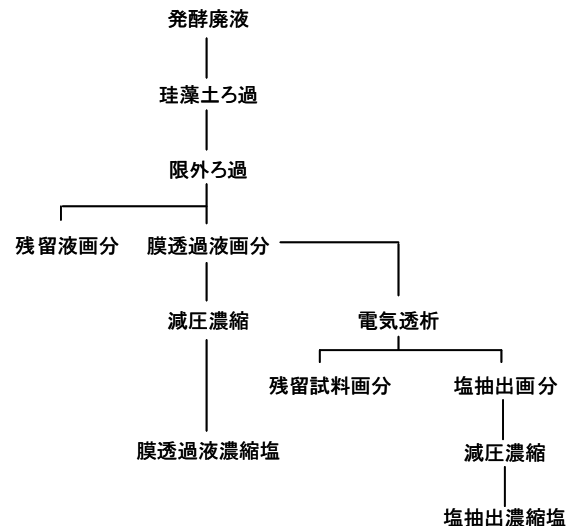


図 1 発酵廃液の製塩過程

2-3. ミネラルの分析方法

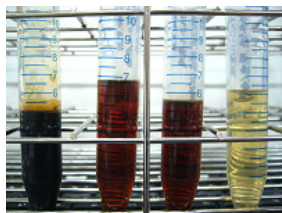
試料の前処理として湿式酸化分解により有機物の分解をおこなった。試料に含まれるミネラルのうち Na および K は原子吸光度計（Thermo Elemental SOLAAR S4）、Ca および Mg は誘導結合プラズマ発光分析装置 ICP-AES（Perkin Elmer Optima4300DV）、その他の元素については誘導結合プラズマ質量分析装置 ICP-MS（Agilent 7500ce）を用いて測定をおこなった。

また化学形態を把握するため HPLC および ICP-MS（Agilent HP4500）を組み合わせ、分子サイズごとの元素について分析をおこなった。なお、検出器には Waters410 示差屈折計を用いた。

3 実験結果と考察

3-1. 各画分の外観

発酵廃液、膜透過液画分、残留試料液画分および塩抽出画分について図 2 に示す。



a:発酵廃液
b:膜透過液画分
c:残留試料液画分
d:塩抽出画分

(a) (b) (c) (d)

図 2 各画分の外観

発酵廃液には糖蜜由来の難生分解性黒色色素が含まれており、高分子画分を取り除いた膜透過液は、発酵廃液と比べ色調は淡くなっていた。電気透析後に得られた残留試料液画分は膜透過液画分よりも濃い色調であった。塩抽出液は琥珀色をしていることが確認できた。

3-2. 濃縮による形状の変化

限外ろ過による膜透過液画分および電気透析後の塩抽出液画分を減圧濃縮すると、それぞれ図 3 に示すような濃縮物が得られ、どちらも濃縮物も吸湿性が高いことが確認された。



膜透過液濃縮塩 塩抽出液濃縮塩
図 3 濃縮塩

3-3. ミネラルの分析結果

表 1 に各画分の主要ミネラル濃度を示す。

表 1 各画分の主要ミネラル含有量

(mg/100g)	発酵廃液	膜透過液画分	残留試料液画分	塩抽出液画分
Na	53.9	51.0	48.7	417.2
K	1858.4	2192.0	47.5	565.0
Ca	151.9	102.4	0.3	34.5
Mg	211.8	203.6	0.7	102.5

発酵廃液にはカリウムが多く、2%近く含まれていることが確認された。カリウムに次いで、マグネシウム、カルシウム、ナトリウムの順で多く含まれており、これらが主要ミネラルであることが確認された。また電気透析をおこなった結果、主要ミネラルのほとんどが塩抽出

液に移行したことが確認できる。表 1 から限外ろ過の前後で主要ミネラルの組成に大きな変化は見られなかった。したがって主要ミネラルの多くは限外ろ過膜を通過できないような有機高分子と結合しておらず、遊離イオンの状態で溶液中に存在していると考えられる。

表 2 に各画分の鉄および亜鉛の濃度を示す。

表 2 各画分の鉄および亜鉛の含量

(ug/100g)	発酵廃液	膜透過液画分	残留試料液画分	塩抽出液画分
Fe	427.0	194.6	97.0	215.6
Zn	877.9	404.1	0.0	42.9

発酵廃液および膜透過液画分では鉄および亜鉛の組成に大きな違いは見られなかったものの、含有量は減少していた。このことから鉄および亜鉛は、限外ろ過膜を通過できない高分子化合物として存在している可能性が示唆された。また、電気透析の前後において亜鉛は塩抽出液画分に完全に移行したが、鉄は一部が残留試料液画分に残るといった結果が得られた。

3-4. 化学形態分析

発酵廃液、膜透過液および塩抽出液中の鉄および亜鉛について化学形態分析をおこなった結果、測定元素別のクロマトグラムを図 4-図 7 に示す。

鉄の保持時間 16 分、亜鉛の保持時間 17.5 分であり保持時間の差が見られた。このことから鉄および亜鉛は、それぞれ異なる有機分子と結合した複合体を形成している可能性が示唆された。また鉄および亜鉛のピークトップの保持時間から、鉄は分子量 2,500 程度、亜鉛は分子量 600 程度の複合体が最も多いことが示唆された。

鉄は発酵廃液、膜透過液および塩抽出液の 3 つのサンプルにおいて保持時間に大きな差は見られなかった。しかし亜鉛では塩抽出液の保持時間が若干高分子側へシフトする傾向が見られたものの、信号強度が低いために十分な検証には至らなかった。この点に関しては再度検討を行う必要がある。

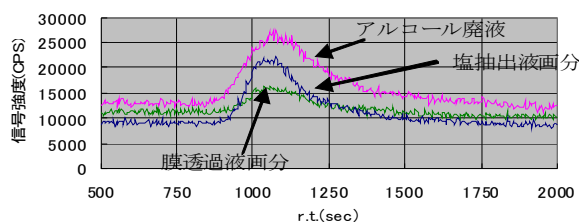


図 4 形態分析クロマトグラム(Fe54)

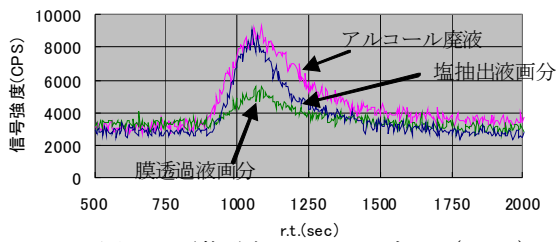


図 5 形態分析クロマトグラム(Fe57)

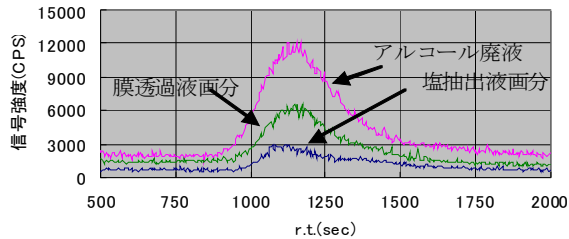


図 6 形態分析クロマトグラム(Zn64)

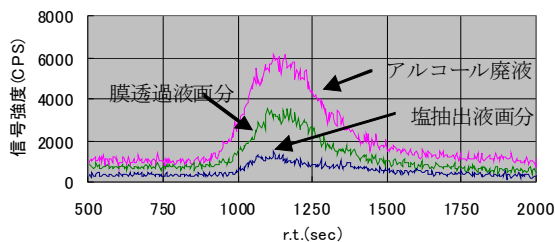


図 7 形態分析クロマトグラム(Zn66)

4 まとめ

今回、発酵廃液を用いた機能性塩の製塩条件検討とミネラル組成の分析をおこない、以下の知見が得られた。

- 1) 発酵廃液中のミネラルはサトウキビ由来のカリウムが多く含まれており、またそのほとんどが複合体を形成しない遊離イオンの状態で存在することが示唆された。
- 2) 発酵廃液中の鉄および亜鉛は有機高分子と複合体を形成している可能性が示唆された。
- 3) HPLC/ICP-MS による化学形態分析において、鉄は分子量 2,500 程度、亜鉛は分子量 600 程度の複合体を形成している可能性が示唆された。
- 4) 限外ろ過による膜透過液画分および電気透析後の塩抽出液画分の濃縮物は吸湿性が高いことが確認された。

謝 辞

本研究は、平成 20 年度地域資源活用型研究開発事業において、コーラルバイオテック株式会社を管理法人として実施しました。

本研究にあたり、終始ご指導下さいました国立大学法人琉球大学教育学部、伊藤彰英教授に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 社団法人アルコール協会：図解バイオエタノール製造技術, 工業調査会, 2007, 46-48
- 2) 長野晃弘、仲本千尋、鈴木昌治：電気分解を利用した糖蜜廃液の脱色処理, 水環境学会誌, 1999, 第 22 巻, 第 6 号, 498-504
- 3) 社団法人アルコール協会：図解バイオエタノール製造技術, 工業調査会, 2007, 173-178
- 4) 平良直秀、比嘉眞嗣、湧田裕子、仲地健次：黒色素の膜分離等に関する研究開発, 沖縄県工業技術センター研究報告, 2006, 第 8 号, 25-31

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。